

北海道医療大学学術リポジトリ

# 金銀パラジウム合金の粒内・粒界反応に及ぼす添加元素の影響(東日本学園大学博士(歯学)論文の内容および審査の要旨(平成4年度))

著者名(日)	川島 功
雑誌名	東日本歯学雑誌
巻	12
号	1
ページ	105-107
発行年	1993-06-30
URL	<a href="http://id.nii.ac.jp/1145/00007830/">http://id.nii.ac.jp/1145/00007830/</a>

その結果、本装置を用いることにより、睡眠中のブラキシズム時の下顎運動を記録することが可能になり、さらに、ブラキシズムの下顎運動を従来からなされている分類に従って観察したところ、各々のタイプには咬筋筋活動の所見だけでは判明し得ない種々の特徴ある所見が観察された。

本研究から、申請者により開発された下顎運動記録装

置により睡眠中の下顎運動の記録が可能となり、ブラキシズム時の下顎の運動量やその方向性を分析し、歯周疾患に及ぼすブラキシズムの影響を究明するために、本装置は有用であることが示唆された。

以上の結果から、本論文は、歯科の臨床に大きく貢献すると判断し、審査の結果、学位授与に値するものと判定した。

氏名・(本籍)	川 島 功 (北海道)
学 位 の 種 類	博 士 (歯学)
学 位 記 番 号	乙 第 6 号
学位授与の日付	平成 5 年 3 月 19 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当 (論文博士)
学 位 論 文 題 目	金銀パラジウム合金の粒内・粒界反応に及ぼす添加元素の影響
論文審査委員	主 査 教 授 大 野 弘 機 副 査 教 授 松 田 浩 一 副 査 教 授 坂 口 邦 彦

## 論 文 内 容 の 要 旨

### 1. 緒 言

歯科用金銀パラジウム合金は、健康保険に適用され、コストも低く臨床で幅広く使用されている。時効硬化処理は、金銀パラジウム合金の強度を向上させる有力な方法の一つである。しかし、この合金は、時効硬化過程で最高硬さに達する時期に粒界反応析出物 (ノジュール) が出現し、合金の耐食性を低下させること、また粒内よりも硬さが低いことが明らかになっている。従って、時効硬化後の耐食性と硬さを改善するためには、このノジュールの生成を抑制することが必要である。

金銀パラジウム合金のノジュールは、二相 (Ag-rich 固溶体 + PdCu 規則相, CsCl 型) で構成され、ラメラ構造を有している。本系合金で金濃度を増すと粒界反応が遅延することが井坂、田中により報告されている。しかし、Cu-Be 合金に微量元素を添加することで、ノジュールの生成を抑制しているように金銀パラジウム合金に微量元素を添加することで粒界反応を抑制しようとする研究は行われていない。また、この合金系の粒界反応生成物の

析出機構およびその速度論的な取扱いは国の内外を問わず報告されいない。

本論文では、鑄造用貴金属合金のうち最も一般的な金銀パラジウム合金を選択し、微量添加元素による粒界反応の抑制を試み、また、その抑制機構を検討した。

### 2. 実験方法

#### 2-1 合金の溶製

合金の溶製のための各純金属は、99.99% 以上のものを使用した。合金の溶製は高周波炉により、アルゴンガス雰囲気中に行い、金型に鑄造した。溶製時において微量元素は Cu 箔に包んで溶湯中に投入した。1 回の溶解量は 50 g である。溶製後の重量減は 0.1% 以下であったので化学分析を行わずに実験に供した。溶製した合金を以下に示す。

- ① Pd を 25%, Cu を 10% として残り Ag の 1% を Al, Co, Sn, Cr, In で置換した 5 種類の合金。なお、金による粒界反応の遅延効果を排除し現象を単純にするために、Au は添加しなかった。

- ② PdCu規則合金 (Pd-44.88%Cu) に, 0, 0.5, 1.0, 1.5%のSnを添加した4種類の合金。
- ③ Ag-7%Cu合金にSnを0, 1.5%添加した2種類の合金。
- ④ Au-25%Pd-25%Ag-10%Cu合金にCrを0, 0.5, 1.0, 1.5%添加した4種類の合金。

## 2-2 熱処理条件

インゴットに均質化処理を施した後, 冷間加工により,  $1\phi \times 100\text{mm}$ の電気抵抗測定用のワイヤーと  $5 \times 5 \times 10\text{mm}$ の組織観察用および硬さ測定用のブロックを作製した。これらの試料を所定の温度で2時間加熱後, 氷水中に急冷し, 溶体化処理とした。なお各合金とも溶体化処理時に单相であるかどうかをX線回折および組織観察により確認した。時効硬化処理は, 塩浴炉および管状炉を用い, 300, 350, 400°Cの各温度で最長10<sup>5</sup>分まで行った。

## 2-3 電気抵抗測定, 硬さ測定およびEPMA分析

電気抵抗測定は合金内の相変化を知る最も有力な方法であり, 四端子法を採用し, 試料電流を20mAとして室温で行った。硬さ測定 (マイクロビッカース硬さ計, 荷重25g, 測定倍率400倍) は, 粒界反応析出物と粒内部分を区別して行った。また, 特定の試料の粒界周辺および析出物についてEPMAによる分析を行った。

# 3. 結果および考察

## 3-1 微量添加元素による金銀パラジウム合金の粒界反応の抑制

本合金系では, 粒内反応に影響を与えることなく, 粒界反応のみを独立して抑制させる手法を採用することが可能となったので, 金よりも優れた粒界反応抑制効果を有し, かつ添加量はごく微量ですむ添加元素を見いだすことを目的として5種類の元素について実験を行った。なお, 添加量は1%である。その結果, ノジュールの成長を抑制する添加元素はSn, Crであり, 特にSnは400°Cにおいて無添加時に比較してノジュールの成長速度を約1/18に低下させる。この場合のSnの抑制効果について, Snは, 粒界反応 (Ag-rich $\alpha_2$ 相とPdCu規則相) の相分離過程に作用しているのではなく, それ以前に生じる粒内反応に影響を及ぼしていることが電気抵抗測定および硬

さ測定から示唆された。

## 3-2 PdCu規則格子合金の規則化過程に及ぼすSn添加の影響

3-1において, Sn添加により硬化に寄与する粒内反応は促進され, 過時効をもたらす粒界反応は顕著に抑制されることが見いだされた。この粒界反応のSnによる抑制機構を解明するために, 単純な合金系の粒界反応について検討した。すなわち, 金銀パラジウム合金の粒界反応析出物の構成相 (Ag-rich固溶体+PdCu規則相CsCl型) のうちのPdCu規則相のみが生成するPdCu規則格子合金を用いてSn添加により規則化過程がどのように影響を受けるかを検討した。その結果, Sn添加により規則化過程は促進され, また規則相をより高温まで安定化させることが明らかになった。

## 3-3 Ag-7%Cu合金の粒界反応に及ぼすSn添加の影響

金銀パラジウム合金の粒界・粒内反応について, ノジュール構成相のうちのもう一方のAg-rich相の成長に及ぼすSnの影響を詳細に検討した。その結果, Ag-7%Cu合金に1.5mass%のSnを添加した場合, 粒界反応は顕著に抑制され, この抑制効果は粒内反応を促進し, 粒界反応の化学的駆動力が低下したために発現したことがわかった。

以上の結果から, 金銀パラジウム合金のSn添加による粒界反応の顕著な抑制効果は, 粒内反応が促進された結果, 粒界反応の化学的駆動力が低下したために発現したと考えられた。

## 3-4 40mass%Auを含む金銀パラジウム合金の時効硬化過程に及ぼすCrの影響

金銀パラジウム合金の金含有量を40mass%まで増すと時効硬化過程は遅延するが, この改善のために微量のCrを添加 (0~0.5%) することにより, 時効硬化過程を検討した。その結果, 微量のCr添加によりAuCu I型規則相の出現を促進させることが見いだされ, 顕著な時効硬化能を発現し, 一方で粒界反応を抑制する効果が見いだされた。AuCu I型規則相のT-T-T曲線において, Cr添加量を増すことにより時効処理温度がノーズに近づき, 粒内反応が促進したと考えられた。

# 学 位 論 文 審 査 の 要 旨

金銀パラジウム合金の強度を向上させるためには時効処理は不可欠である。しかし, この合金は時効硬化による硬さのピーク時に粒界反応析出物 (ノジュール) が生成する。このノジュールは, 合金の耐食性と機械的性質を低下させる。この合金の性質を向上させるためには,

このノジュールの生成を抑制しなければならない。金銀パラジウム合金の金濃度を増すと粒内および粒界反応は遅延することが明らかになっている。この場合, ノジュールは独立した不連続析出により生成することがわかっている。このことは粒内反応に無関係に, 粒界反応のみを

独立に抑制させることができることを示唆している。

そこで、本研究では、金以上に粒界反応を抑制し、かつ、ごく微量で有効な添加元素を見いだすための実験を行った。その結果、Sn, Cr, Inを見いだした。特にSnは400°Cで無添加時に比較してその成長速度を1/18に低下させた。次に、このSnによる抑制機構を解明するために、本合金のノジュール構成相のPdCu規則相とAg-rich相について2種類の合金を溶製し、各合金の相変態に及ぼすSnの影響を検討した。その結果、PdCuの規則相の規則化は促進したがAg-rich相の粒界反応は著しく抑制され

た。このことから、Ag-Pd-Cu合金のSnによる粒界反応抑制の機構は粒内反応が促進された結果、粒界反応のための化学的駆動力が低下したことによると結論づけられた。また、微量のCr添加により金銀パラジウム合金の粒内反応を促進させ、一方、ノジュールの成長を遅延させることができた。

以上のように、本論文は、金銀パラジウム合金のみならず他の貴金属合金の粒内・粒界反応に及ぼす添加元素の影響を理解する上で重要な示唆に富む内容を有するものであり、審査の結果、学位授与に値すると判定した。

氏名・(本籍)	中 出 修(北海道)
学位の種類	博士(歯学)
学位記番号	乙 第7号
学位授与の日付	平成5年3月19日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当(論文博士)
学位論文題目	犬オステオカルシンの一次構造解析, 抗体作製および免疫組織化学的研究
論文審査委員	主 査 教 授 賀 来 亨 副 査 教 授 市 田 篤 郎 副 査 教 授 武 田 正 子

## 論文内容の要旨

### 1. 緒 言

オステオカルシンは別名、骨のGla含有蛋白(Bone Gla Protein)とも呼ばれ、骨の全蛋白質の1-2%, 非コラーゲン蛋白質の10-20%を占めている。その分子量は約6,000で、47-50個のアミノ酸からなる。現在までにその一次構造についてはヒト, サル, ニワトリ, ウシ, ラット, ヒツジ, ヤギ, ブタ, ワラビー, ネコ, メカジキ, エミューなどの報告がある。

オステオカルシンは循環血液中にも微量ながら存在し、その血中濃度の測定は骨代謝回転を反映するマーカーの一つとして、また免疫組織化学的研究や骨芽細胞系の細胞のin vitroの研究においては、細胞の分化マーカーとしての意義が注目されている。近年、高齢化社会到来による骨粗鬆症の増加などにより骨代謝に関する研究が注目され、これらの研究にラット, マウスなどのげっ

歯類よりヒトにより近い代謝回転を有する犬を用いた実験系の必要性がいわれている。しかし、これまで犬のオステオカルシンに関する研究はほとんどなく、犬のオステオカルシンの一次構造および免疫組織化学的局在に関する研究はない。

本研究では、犬オステオカルシンの一次構造解析, 抗体作製および正常骨, 軟骨組織における免疫組織化学的検索を行い、犬を用いた種々の骨に関する研究に有用と思われるので報告する。

### 2. 実験方法

#### 1) 材 料

ビーグル犬の皮質骨を摘出し、液体窒素を注ぎ、ステンレス製の杵で150-710 $\mu$ mの大きさまで粉碎した。粉碎骨はプロテアーゼインヒビターを添加したトリス緩衝液で洗浄後、脱脂し材料とした。